

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-322871

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C08F297/08
C08F 4/654

(21)Application number : 10-296442

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 19.10.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO NAOHIRO
HAYAKAWA MASARU

(30)Priority

Priority number : 10 59504 Priority date : 11.03.1998 Priority country : JP

(54) IMPACT RESISTANT PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject rubber-like copolymer with no need of adding any elastomer ingredient, having high stiffness and impact resistance and excellent in fluidity and appearance by preparing in a specified process.

SOLUTION: This copolymer is obtained by employing following steps in the presence of a catalyst including a solid catalyst component including Mg, Ti, a halogen and an electron donor and an organic aluminum compound: a propylene monopolymer or a propylene/ethylene random copolymer containing $\leq 5\%$ ethylene is obtained by reacting propylene or a propylene/ethylene mixture in the first step and, thereafter, the copolymer is obtained by polymerizing the propylene/ethylene mixture in the second step. The copolymer has such properties as ≥ 10 g/10 min MFR, 50–80 wt.% polymer block obtained in the first step, 20–50 wt.% polymer block obtained in the second step and intrinsic viscosity satisfying the formula in which $[\eta]_h$ is the former intrinsic viscosity and $[\eta]_r$ is the latter intrinsic viscosity.

$$1.2 \leq [\eta]_r / [\eta]_h \leq 5.0$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322871

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁸

C 08 F 297/08

4/654

識別記号

F I

C 08 F 297/08

4/654

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全21頁)

(21) 出願番号 特願平10-296442

(22) 出願日 平成10年(1998)10月19日

(31) 優先権主張番号 特願平10-59504

(32) 優先日 平10(1998)3月11日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山本 直弘

茨城県鹿島郡神栖町東和田7番地1 三菱
化学株式会社鹿島事業所内

(72) 発明者 早川 優

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
ム株式会社四日市技術センター内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曜司

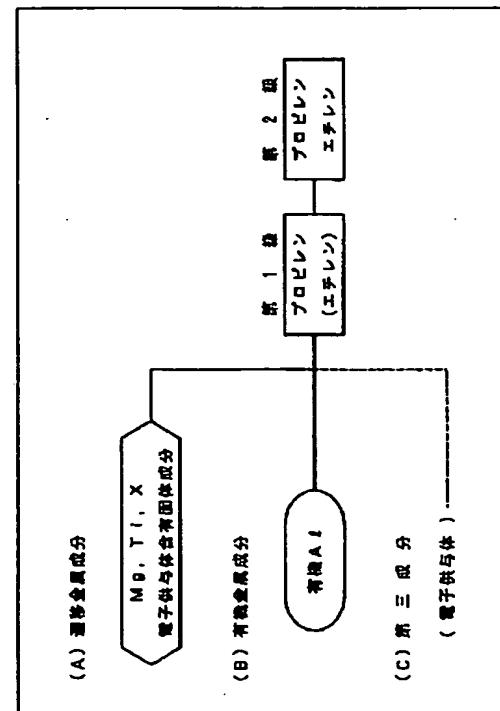
(54) 【発明の名称】 耐衝撃性プロピレンブロック共重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エラストマー成分の添加操作の必要のない高剛性かつ高衝撃強度で流動性および外観の優れたプロピレンブロック共重合体の提供。

【解決手段】 Mg、Ti、ハロゲン、及び電子供与体を含有する固体触媒成分、並びに有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下に、プロピレンまたはプロピレン/エチレン混合物を一段あるいは多段に重合させてプロピレン単独重合体またはエチレン含量5重量%以下のプロピレンエチレンランダム共重合体を形成させる第1重合工程で50~80重量%、プロピレン/エチレン混合物を一段あるいは多段に重合させてゴム状プロピレンエチレン共重合体を形成させる第2重合工程で20~50重量%。第1、第2重合工程で生成した重合体の

[η]に一定の関係があり、MFR 10 g/10分以上
ゲル数一定数以下のプロピレンブロック共重合体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mg、Ti、ハロゲン、及び電子供与体を含有する固体触媒成分、並びに有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記の重合工程(a)を実施して製造された下記(b)から(g)の条件を満たす耐衝撃性プロピレンプロック共重合体。

(a) プロピレンまたはプロピレン/エチレン混合物を一段あるいは多段に重合させてプロピレン単独重合体またはエチレン含量5重量%以下のプロピレンエチレンランダム共重合体を形成させる第1重合工程と、プロピレン/エチレン混合物を一段あるいは多段に重合させてゴム状プロピレンエチレン共重合体を形成させる第2重合

$$1.2 \leq [\eta]_r / [\eta]_h \leq 5.0 \quad \text{式 (1)}$$

(f) 第2重合工程で製造される重合体成分のプロピレン/エチレンの重合比が70/30~48/52、

(g) プロピレンプロック共重合体のゲル数が、平面25cm²、厚さ0.5mmの射出成形品において、ゲルサイズ50μm以上のものが、150個以下、

【請求項2】 プロピレンプロック共重合体のゲル数が、平面25cm²、厚さ0.5mmの射出成形品において、ゲルサイズ300μm以上のものが、5個以下である請求項1記載の耐衝撃性プロピレンプロック共重合体。

【請求項3】 MFRが20g/10分以上ある請求項1または2記載の耐衝撃性プロピレンプロック共重合体。

【請求項4】 第1重合工程が単槽連続重合であり、第2重合工程が単槽連続重合である請求項1~3いずれかに記載の耐衝撃性プロピレンプロック共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高剛性かつ高衝撃強度で流動性および外観の優れたプロピレンプロック共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 結晶性重合体を製造する第1重合工程とゴム状共重合体を製造する第2重合工程によって得られるプロピレンプロック共重合体は、優れた剛性-衝撃バランスを持ち、特に射出成形品として様々な分野に使用されている。射出成形品の使用目的により所望される衝撃強度は異なり、高衝撃強度が要求される分野においてはゴム状プロピレンエチレン共重合体量を多くする必要がある。従来のスラリー法においては該共重合体が溶媒成分に溶出するため充分な共重合体含量を確保することができなかつた。該共重合体の溶媒成分への溶出を防止するために該重合を気相重合で行う方法が種々提唱されている。しかしながら自動車のバンパー材や自動車内装材の一部など特に高い衝撃強度が要求される分野においては、エラストマー成分のブレンド無くしては衝撃強度を満足することが出来なかつた。

工程からなる重合工程。

(b) プロピレンプロック共重合体のMFRが10g/10分以上、

(c) 第1重合工程で製造される重合体部分が全重合体に対して50~80重量%、

(d) 第2重合工程で製造される重合体部分が全重合体に対して20~50重量%、

(e) 第1重合工程で製造される重合体の極限固有粘度 $[\eta]_h$ と第2重合工程で製造される重合体の極限固有粘度 $[\eta]_r$ の比が式(1)を満たす、

【数1】

$$1.2 \leq [\eta]_r / [\eta]_h \leq 5.0 \quad \text{式 (1)}$$

【0003】 一方樹脂の流れ性の指標であるMFRは、射出成形品外観(フローマークといわれる波状流れ模様、ヒケといわれる表面の凹部)の向上、射出成形時の樹脂圧力の低下、射出成形時の成形サイクル時間の短縮を考えると高い方が有利である。しかしながらMFRを高くするためには第1重合工程もしくは第2重合工程のポリマーの分子量を下げる必要がある。

【0004】 第1重合工程の分子量を下げると、ゴム状プロピレンエチレン共重合体がゲル状の塊となり成形品に均一に分散せず射出成形品の外観を損なうだけでなく射出成形品の面衝撃強度が著しく低下する。該ゲル状物の消去は造粒時の押し出しスクリュー構成を強混練タイプにしたり、2軸押出機等で繰り返し造粒をすることで可能である。しかしながら生産効率の悪化、繰り返し造粒によるコスト増大に繋がる。第2重合工程の分子量を下げるとパウダーの粘着性が悪化し配管および回転機器等での付着や閉塞を引き起こすだけでなく、品質的にも剛性や表面硬度の低下をもたらす。高剛性かつ高衝撃強度で流動性および外観の優れたプロピレンプロック共重合体を安定的に安価に製造する技術が待ち望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前述の問題点を解決して、エラストマー成分の添加操作を必要としない高剛性かつ高衝撃強度で流動性および外観の優れたプロピレンプロック共重合体を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前述の問題点を解決すべく鋭意検討研究の結果、特定のプロピレンプロック共重合体を製造することにより、前述の問題点を解決できることを見いだし本発明に到了。すなわち、本発明によるプロピレンプロック重合体は、Mg、Ti、ハロゲン、及び電子供与体を含有する固体触媒成分、並びに有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記の重合工程(a)を実施して製造された下記(b)から(g)の条件を満たす耐衝撃性プロピレンプロック共重合体である。

(a) プロピレンまたはプロピレン/エチレン混合物を一段あるいは多段に重合させてプロピレン単独重合体またはエチレン含量5重量%以下のプロピレンエチレンランダム共重合体を形成させる第1重合工程と、プロピレン/エチレン混合物を一段あるいは多段に重合させてゴム状プロピレンエチレン共重合体を形成させる第2重合工程からなる重合工程。

(b) プロピレンブロック共重合体のMFRが10g/10分以上、

$$1.2 \leq [\eta]_r / [\eta]_h \leq 5.0 \quad \text{式 (1)}$$

【0008】(f) 第2重合工程で製造される重合体成分のプロピレン/エチレンの重合比が70/30~48/52、

(g) プロピレンブロック共重合体のゲル数が、平面25cm²、厚さ0.5mmの射出成形品において、ゲルサイズ50μm以上のものが、150個以下、

<効果>本発明によると、エラストマー成分を添加することなく高剛性かつ高衝撃強度で流動性および外観の優れたプロピレンブロック共重合体を提供することが可能になる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、特定の触媒の存在下に、第1重合工程においてプロピレン単独重合体またはエチレン含量5重量%以下のプロピレンエチレン共重合体が重合され、次いで、第2重合工程においてゴム状プロピレンエチレン共重合体が重合される。本発明においては、Mg、Ti、ハロゲン及び電子供与体並びに有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下に(共)重合が行なわれ、触媒として例えば次のものが使用される。

【0010】(プロピレン重合用触媒) 本発明に用いられる触媒は、下記の成分(A)、成分(B)必要に応じて成分(C)を組み合わせることによって調製することができる。ここで「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、成分(A)、成分(B)または成分(C))のみであるということを意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。

【0011】(1) 固体触媒成分

固体触媒成分(成分(A))は、固体成分(成分(A1))または固体成分(A1)と特定のケイ素化合物(成分(A2))の接触生成物である。このような成分(A)は、上記二成分以外の合目的的な他の成分共存を排除しない。

成分(A1)

固体成分は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有してなるプロピレンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の三成分以外に合目的的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびに

(c) 第1重合工程で製造される重合体部分が全重合体に対して50~80重量%、

(d) 第2重合工程で製造される重合体部分が全重合体に対して20~50重量%、

(e) 第1重合工程で製造される重合体の極限固有粘度 $[\eta]_h$ と第2重合工程で製造される重合体の極限固有粘度 $[\eta]_r$ の比が式(1)を満たす、

【0007】

【数2】

これら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを示すものである。

【0012】チタン、マグネシウムおよびハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号、同63-108008号各公報等に記載のものが使用される。

【0013】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等のMg(OR⁷)_{2-p}X_p(ここで、R⁷は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、pは0≤p≤2である。)で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0014】またチタン源となるチタン化合物としては、一般式Ti(OR⁸)_{4-q}X_q(ここで、R⁸は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、qは0≤q≤4である。)で表される化合物が挙げられる。具体例としては、TiCl₄、TiBr₄、Ti(O₂C₂H₅)Cl₃、Ti(O₂C₂H₅)₂Cl₂、Ti(O₂C₂H₅)₃Cl、

Ti (O-i-C₃H₇) Cl₃、Ti (O-n-C₄H₉) Cl₃、Ti (O-n-C₄H₉)₂Cl₂、Ti (OC₂H₅) Br₃、Ti (OC₂H₅) (O-n-C₄H₉)₂Cl、Ti (O-n-C₄H₉)₃Cl、Ti (OC₂H₅) Cl₃、Ti (O-i-C₄H₉)₂Cl₂、Ti (OC₅H₁₁) Cl₃、Ti (OC₆H₁₃) Cl₃、Ti (OC₂H₅)₄、Ti (O-n-C₃H₇)₄、Ti (O-n-C₄H₉)₄、Ti (O-i-C₄H₉)₄、Ti (O-n-C₆H₁₃)₄、Ti (O-n-C₈H₁₇)₄、Ti (OCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉)₄等が挙げられる。

【0015】また、Ti X'₄（ここで、X' はハロゲンである。）に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、TiCl₄ · CH₃CO₂C₂H₅、TiCl₄ · CH₃CO₂C₂H₅、TiCl₄ · C₆H₅NO₂、TiCl₄ · CH₃COC₁、TiCl₄ · C₆H₅COC₁、TiCl₄ · C₆H₅CO₂C₂H₅、TiCl₄ · C₁COC₂H₅、TiCl₄ · C₄H₄O等が挙げられる。

【0016】また、TiCl₃（TiCl₄を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む）、TiBr₃、Ti (OC₂H₅) Cl₂、TiCl₂、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でもTiCl₄、Ti (O-n-C₄H₉)₄、Ti (OC₂H₅) Cl₃等が好ましい。

【0017】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび/またはチタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えばAlCl₃等のアルミニウムのハロゲン化合物やSiCl₄等のケイ素のハロゲン化合物、PCl₃、PCl₅等のリンのハロゲン化合物、WC₁₆等のタングステンのハロゲン化合物、MoC₁₅等のモリブデンのハロゲン化合物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0018】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他にAl (OC₂H₅)₃、Al (O-i-C₃H₇)₃、Al (OCH₃)₂Cl等のアルミニウム化合物およびB (OCH₃)₃、B (OC₂H₅)₃、B (OC₆H₅)₃等のホウ素化合物等の他成分の使用も可能であり、これらがアルミニウムおよびホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差支えない。さらに、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。特に、成分（A2）を使用しない場合には電子供与体が添加される。

【0019】この固体成分の製造に利用できる電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体、スルホン酸エステルのような含硫黄電子供与体などを例示することができる。

【0020】より具体的には、（イ）メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、（ロ）フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、（ハ）アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、（ニ）アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、（ホ）ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸エチルセロソルブ、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリン、フタリドなどの有機酸モノエステル、または、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1, 2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-1, 2-ジメチルカルボキシラート、シクロプロパン-1, 2-ジカルボン酸-n-ヘキシル、1, 1-シクロブタンジカルボン酸ジエチルなどの有機酸多価エステルの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、（ヘ）ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、（ト）アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の際ハライド類、（チ）メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチ

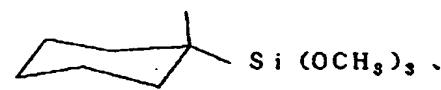
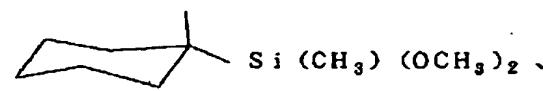
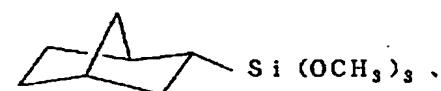
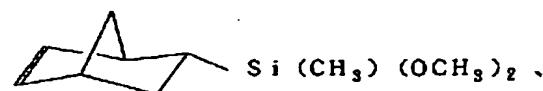
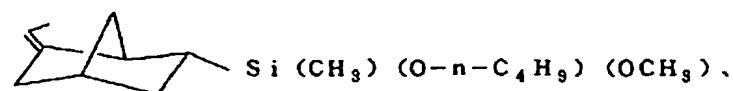
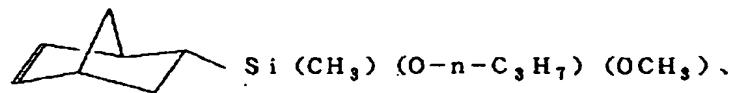
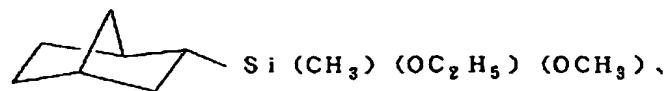
ルエーテル、アルミエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、2, 2-ジメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-メチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジエトキシプロパンなどの炭素数2ないし20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイ酸アミドなどの酸アミド類、(ヌ)メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、(ヲ)2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(t-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-s-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-t-ブチルプロピオン酸エチルなどのアルコキシエステル化合物類、(ワ)2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸エチル、2-ベンゾイル-4, 5-ジメチル安息香酸エチルなどのケトエステル化合物類、(カ)ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸イソプロピル、p-トルエンスルホン酸-n-ブチル、p-トルエンスルホン酸-s-ブチルなどのスルホン酸エステル類等を挙げることができる。これらの電子供与体は、二種類以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステル化合物および酸ハライド化合物であり、特に好ましいのはフタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物およびフタル酸ジハライド化合物である。

【0021】成分(A2) 本発明で電子供与体として用いられるケイ素化合物は、一般式 $R^1 R^2 3-m Si(O R^3)_m$ (ここで、 R^1 は分岐脂肪族炭化水素基または環状脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^3 は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ である。) で表されるものである。このケイ素化合物は、本式のケイ素化合物の複数種の混合物であってもよい。ここで、 R^1 は分岐炭化水素基または環状脂肪族炭化水素

基が用いられる。 R^1 が分岐炭化水素基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基 (例えば、フェニル基またはメチル置換フェニル基) であることが好ましい。さらに好ましい R^1 は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α -位炭素原子が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が3級のものが好ましい。 R^1 が分岐炭化水素基である場合の炭素数は通常3~20、好ましくは4~10である。また、 R^1 が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4~20、好ましくは5~10である。 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基が好ましく、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有炭化水素基である。ヘテロ原子としては、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、リン原子、ケイ素原子が好ましい。 R^3 は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基である。

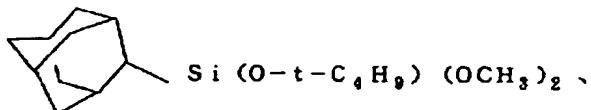
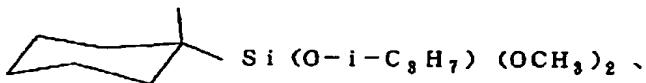
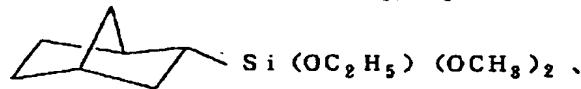
【0022】本発明で使用できるケイ素化合物としては、 (OR^3) の一部または全部を (OMe) とした化合物を用いることができ、その具体例は下記の通りである。 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(O-n-C_3H_7)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(O-i-C_3H_7)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(O-n-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(O-i-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(O-s-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(O-t-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(O-n-C_6H_{11})(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(OC_2H_5)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-n-C_3H_7)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-i-C_3H_7)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-n-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-i-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-s-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-t-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-n-C_5H_{11})(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(OC_2H_5)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(O-n-C_3H_7)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(O-i-C_3H_7)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(O-n-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(O-i-C_4H_9)(OCH_3)$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(O-s-C_4H_9)(OCH_3)$ 。

(i-C₃H₇) (O-n-C₃H₇) (OCH₃) ,
 (c-C₅H₉) Si (i-C₃H₇) (O-n-C₄H₉) (OCH₃) , (n-C₅H₁₁) Si (C₅H₉) (OC₂H₅) (OCH₃) , (n-C₅H₁₁) Si (c-C₅H₉) (O-n-C₃H₇) (OCH₃) , (n-C₅H₁₁) Si (c-C₅H₉) (O-n-C₄H₉) (OCH₃) , (CH₃)₃CSi (O-n-C₅H₁₁) (OC₂H₅) (OCH₃) , (CH₃)₃CSi (O-n-C₅H₁₁) (O-n-C₃H₇) (OCH₃) , (CH₃)₃CSi (O-n-C₅H₁₁) (O-n-C₄H₉) (OCH₃) , (CH₃)₃CSi (CH₃) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (CH₂(CH₃)₂) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (C₂H₅) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (n-C₃H₇) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (n-C₆H₁₃) (OCH₃)₂ , (C₂H₅)₃CSi (CH₃) (OCH₃)₂ , (CH₃) (C₂H₅) CHSi (CH₃) (OCH₃)₂ , ((CH₃)₂CHCH₂)₂Si (OCH₃)₂ , (C₂H₅) (CH₃)₂CSi (CH₃) (OCH₃)₂ , ((CH₃)₃C)₂Si (OCH₃)₂ , (C₂H₅) (CH₃)₂CSi (OCH₃)₃ , (CH₃)₂CH (CH₃)₂CSi (CH₃) (OCH₃)₂ , ((CH₃)₃C)₂Si (OCH₃)₂ , (C₂H₅) (CH₃)₂CSi (OCH₃)₃ , (CH₃)₃CSi (OCH (CH₃)₂) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (OC (CH₃)₃) (OCH₃)₂ , ((CH₃)₂CH)₂Si (OCH₃)₂ , (c-C₅H₉)₂Si (OCH₃)₂ , (c-C₅H₉) (CH₃) Si (OCH₃)₂ , (c-C₅H₉) ((CH₃)₂CHCH₂) Si (OCH₃)₂ , (c-C₆H₁₁) Si (CH₃) (OCH₃)₂ , (c-C₆H₁₁)₂Si (OCH₃)₂ , ((CH₃)₂CHCH₂) Si (OCH₃)₂ , ((CH₃)₂CHCH₂) ((C₂H₅) (CH₃) CH) Si (OCH₃)₂ , HC (CH₃)₂C (CH₃)₂Si (CH₃) (OCH₃)₂ , HC (CH₃)₂C (CH₃)₂Si (OCH₃)₂



【0024】

【化2】



【0025】 (CH₃)₃CSi (N (C₂H₅)₂)
 (OCH₃)₂、 (CH₃)₃CSi (N (C₂H₅)₂)
 (OC₂H₅) (OCH₃)、 (CH₃)₃CSi
 (N (C₂H₅)₂) (O-n-C₃H₇) (OCH₃)、
 (CH₃)₃CSi (N (C₂H₅)₂) (O-n-C₄H₉)
 (OCH₃)、 (CH₃)₃CSi (O
 Si (CH₃)₃) (OC₂H₅) (OCH₃)、 (C
 H₃)₃CSi (OSi (CH₃)₃) (O-n-C₃

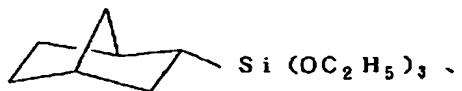
H₇) (OCH₃)、 (CH₃)₃CSi (OSi (C
 H₃)₃) (O-n-C₄H₉) (OCH₃)、 (CH
 3)₃CSi (OSi (CH₃)₃) (OCH₃)₂ 等
 を挙げることができる。またR³として炭素数2以上の
 炭化水素基を用いた、一般式R¹R²_{3-m}Si (O
 R³)_m (ここで、R¹は分岐脂肪族炭化水素基または
 環状脂肪族炭化水素基であり、R⁵はR⁴と同一もしく
 は異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基で

あり、mは1≤m≤3である。)で表されるものを使用することができる。このケイ素化合物は、本式のケイ素化合物の複数種の混合物であってもよい。ここで、R¹が分岐脂肪族炭化水素基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基(例えば、フェニル基またはメチル置換フェニル基)であることが好ましい。さらに好ましいR¹は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα-一位炭素原子が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が3級のものが好ましい。R¹が分岐炭化水素基である場合の炭素数は通常3~20、好ましくは4~10である。また、R¹が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4~20、好ましくは5~10である。R²はR¹と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基が好ましく、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有炭化水素基である。ヘテロ原子としては、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、リン原子、ケイ素原子が好ましい。R³は炭素数2以上の炭化水基であり、炭素数が2~20、好ましくは2~10、さらに好ましくは2~4の脂肪族炭化水素基である。

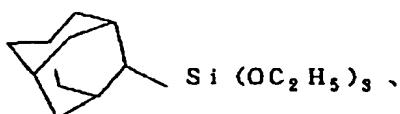
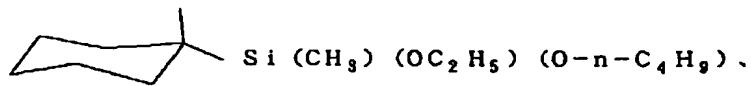
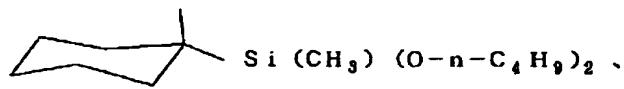
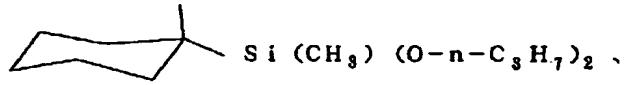
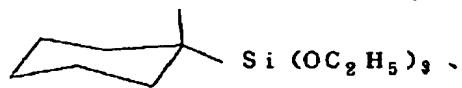
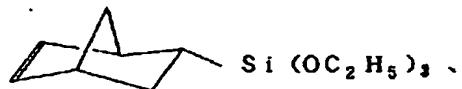
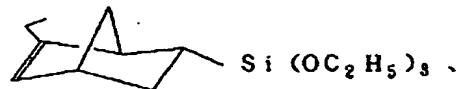
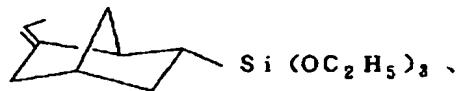
【0026】本発明で使用できるこれ等のケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。
 $(CH_3)_3CSi$
 $(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(O-n-C_3H_7)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(O-i-C_3H_7)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(O-n-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(O-i-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(O-t-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(O-n-C_6H_{13})_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(O-n-C_8H_{17})_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(O-n-C_{10}H_{21})_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(i-C_3H_7)$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_4H_9)$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(i-C_4H_9)$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(s-C_4H_9)$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(t-C_4H_9)$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_5H_{11})$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_5H_9)$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_6H_{13})$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(c-C_6H_{11})$
 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)$
 $(O-n-C_3H_7)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)$
 $(O-i-C_3H_7)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)$
 $(O-n-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)$
 $(O-i-C_4H_9)_2$ 、

$C_3 H_7$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi(CH_3)($O-i-C_3 H_7$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi(CH_2)
 $(O-n-C_4 H_9)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi(CH)₃) $(O-i-C_4 H_9)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi
 (CH_3) $(O-t-C_4 H_9)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi
 (CH_3) $(O-n-C_6 H_{13})$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi(CH_3) $(O-n-C_8 H_{17})$)₂、 $(C_2 H$
 $5)$ ₃CSi(CH_3) $(O-n-C_{10} H_{21})$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi($C_2 H_5$) $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C$
 $2 H_5)$ ₃CSi($OC_2 H_5$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi($n-C_3 H_7$) $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi
 $(i-C_3 H_7)$ $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi($n-C_4 H_9$) $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi
 $(i-C_4 H_9)$ $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi($s-C_4 H_9$) $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi
 $(t-C_4 H_9)$ $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi($n-C_5 H_{11}$) $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi($c-C_5$
 H_9) $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi($n-C_6 H_{13}$) $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C_2 H_5)$ ₃CSi
 $(c-C_6 H_{11})$ $(OC_2 H_5)$)₂、 $H(CH_3)$ ₂C
 (CH_3) ₂CSi(CH_3) $(OC_2 H_5)$)₂、 $H(CH_3)$ ₂C
 (CH_3) ₂CSi(CH_3) $(C_2 H_5)$ $(OC$
 $2 H_5)$)₂、 $H(CH_3)$ ₂C(CH_3)₂CSi($n-C_3 H_7$) $(OC_2 H_5)$)₂、 $H(CH_3)$ ₂C(CH
 H_3)₂CSi(CH_3) $(O-i-C_3 H_7)$ $(OC_2 H_5)$)₂、 $H(CH_3)$ ₂C(CH_3)₂CSi
 $(O-n-C_3 H_7)$ ₂、 $H(CH_3)$ ₂C(CH_3)₂CSi
 $(C_2 H_5)$ $(O-n-C_3 H_7)$)₂、 (CH_3) ₂
 $(C_2 H_5)$ CSi(CH_3) $(OC_2 H_5)$)₂、 $(C$
 $H_3)$ ₂ $(C_2 H_5)$ CSi(CH_3) $(O-n-C_3$
 $H_7)$)₂、 (CH_3) ₂ $(C_2 H_5)$ CSi(CH_3)
 $(O-n-C_4 H_9)$)₂、 (CH_3) ₂ $(C_2 H_5)$ C
 $Si(C_2 H_5)$ $(O-n-C_4 H_9)$)₂、 (CH_3) ₃
 $CSi(OC_2 H_5)$)₃、 (CH_3) ₃CSi($O-$
 $n-C_3 H_7$)₃、 (CH_3) ₃CSi($O-i-C_3$
 H_7)₃、 (CH_3) ₃CSi($O-n-C_4 H_9$)
 3 、 (CH_3) ₃CSi($O-i-C_4 H_9$)₃、 $(C$
 $H_3)$ ₃CSi($O-t-C_4 H_9$)₃、 (CH_3) ₃
 $CSi(O-n-C_6 H_{13})$ ₃、 (CH_3) ₃CSi
 $(O-n-C_8 H_{17})$ ₃、 (CH_3) ₃CSi($O-n$
 $-C_{10} H_{21}$)₃、 (CH_3) ₂ $(C_2 H_5)$ CSi(O
 $C_2 H_5$)₃、 (CH_3) ₂ $(C_2 H_5)$ CSi($O-$
 $n-C_3 H_7$)₃、 (CH_3) ₂ $(C_2 H_5)$ CSi
 $(O-i-C_3 H_7)$ ₃、 (CH_3) ₂ $(C_2 H_5)$ C
 $Si(O-n-C_4 H_9)$ ₃、 (CH_3) ₂ $(C_2 H$
 $5)$ CSi($O-i-C_4 H_9$)₃、 (CH_3) ₂ $(C_2 H$

$H_5)$ CSi($O-t-C_4 H_9$)₃、 (CH_3) ₂
 $(C_2 H_5)$ CSi($O-n-C_6 H_{12}$)₃、 $(CH$
 $3)$ ₂ $(C_2 H_5)$ CSi($O-n-C_8 H_{17}$)₃、
 (CH_3) ₂ $(C_2 H_5)$ CSi($O-n-C_{10} H_{21}$)
 3 、 (CH_3) ₂ $(C_2 H_5)$ CSi($O-n-C_3$
 H_7)₃、 (CH_3) $(C_2 H_5)$ ₂CSi($O-i-$
 $C_3 H_7$)₃、 (CH_3) $(C_2 H_5)$ ₂CSi
 $(O-i-C_4 H_9)$ ₃、 (CH_3) $(C_2 H_5)$ ₂CSi
 $(O-t-C_4 H_9)$ ₃、 (CH_3) $(C_2 H_5)$ ₂CSi
 $(O-n-C_6 H_{13})$ ₃、 (CH_3) $(C_2 H$
 $5)$ ₂CSi($O-n-C_8 H_{17}$)₃、 (CH_3)
 $(C_2 H_5)$ ₂CSi($O-n-C_{10} H_{21}$)₃、 H $(C$
 $H_3)$ ₂C(CH_3)₂CSi($OC_2 H_5$)₃、 H
 (CH_3) ₂C(CH_3)₂CSi($O-n-C_3 H$
 7)₃、 $H(CH_3)$ ₂C(CH_3)₂CSi
 $(O-n-C_4 H_9)$ ₃、 $H(CH_3)$ ₂C(CH_3)
 2 CSi($O-i-C_4 H_9$)₃、 $H(CH_3)$ ₂C
 (CH_3) ₂CSi($O-t-C_4 H_9$)₃、 $H(CH$
 $3)$ ₂C(CH_3)₂CSi($O-n-C_6 H_{13}$)
 3 、 $H(CH_3)$ ₂C(CH_3)₂CSi($O-n-C$
 $8 H_{17}$)₃、 $H(CH_3)$ ₂C(CH_3)₂CSi(O
 $-n-C_{10} H_{21}$)₃、 (CH_3) ₂CSi(CH_3)
 $(OC_2 H_5)$ $(O-n-C_3 H_7)$ 、 (CH_3) ₂C
 $Si(CH_3)$ $(OC_2 H_5)$ $(O-n-C_4 H_9)$ 、
 (CH_3) ₃CSi(CH_3) $(OC_2 H_5)$ $(O-n$
 $-C_8 H_{17})$ 、 $(c-C_5 H_9)$ ₂Si($OC_2 H_5$)
 2 、 $((CH_3)$ ₂CHCH₂) $((CH_3)$ ₂CH)
 $Si(O-n-C_5 H_{11})$ ₂、 $HC(CH_3)$ ₂C(CH
 $H_3)$ ₂Si($OC_2 H_5$)₃、
【0027】
【化3】



【0028】
【化4】



【0029】(CH₃)₃CSi(N(C₂H₅)₂)(OC₂H₅)₂、(CH₃)₃CSi(OSi(CH₃)₃)(OC₂H₅)₂等を挙げることができる。さらに、本発明の成分(A)の製造においては、上記の成

分の他に必要に応じて任意成分を含んでなりうることは前記の通りであるが、そのような任意成分として適當なものとしては以下の化合物を挙げることができる。

【0030】(イ)ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン (SiH_4) 中の少なくとも一つの水素原子がビニル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) に置き換えられ、そして残りの水素原子のうちのいくつかが、ハロゲン (好ましくは Cl)、アルキル基 (好ましくは炭素数 1~12 の炭化水素基)、アリール基 (好ましくはフェニル)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1~12 のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構造を示すものである。

【0031】より具体的には、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiH}$
 3、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiH}_2$ (CH_3)、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiH}$
 - SiH (CH_3)₂、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)$
 3、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiCl}_2$
 (CH_3)、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiCl}(\text{CH}_3)$
 2、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiH}(\text{C}_1)$ (CH_3)、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiH}$
 (C_2H_5)₃、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiCl}_1$
 (C_2H_5)₂、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiCl}_2$ (C_2H_5)
 5)、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)$ ₂ (C_2H_5)、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)$ (C_2H_5)₂、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Si}$
 ($n-\text{C}_4\text{H}_9$)、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Si}$
 (C_6H_5)₃、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)$ (C_6H_5)₂、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)$ ₂ (C_6H_5)
 5)、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)$ ₂ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})$ (CH_3)₂ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$
 (CH_3)₂ ($\text{CH}=\text{CH}_2$)、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})$ ₂ SiH_2 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})$ ₂ SiCl_2 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})$ ₂ SiH
 (CH_3)₂、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})$ ₂ Si (C_8H_5)₂ 等を例示することができる。

【0032】 (口) 周期律表第I~III族金属の有機金属化合物

周期律表第Ⅰ族～第Ⅲ族金属の有機金属化合物を使用することも可能である。本発明で使用する周期律表第Ⅰ族～第Ⅲ族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1～20程度、好ましくは1～6程度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つが有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価（もしそれがあれば）は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基（ヒドロカルビル基は、炭素数1～20程度、好ましくは1～6程度）、あるいは酸素原子を介した当該金属（具体的には、メチルアルモキサンの場合の-O-A1 (CH₃) -）その他で充足される。

【0033】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシリエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、第三ブチルマグネシウムプロマイド、等の有機マグネシウム化合物、(ハ)ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ)トリメチルアルミニウム、ト

リエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシリアルミニウム、トリ-*n*-オクトルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルモキサン等の有機アルミニウム化合物がある。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。上記任意成分

(イ) および(ロ)は、一種または二種以上を組み合わせて使用することができる。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

【0034】成分 (A) の製造

成分（A）は、成分（A）を構成する各成分を、または必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間および／または最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。その場合に、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体生成物を先ず製造し、それを前記一般式のケイ素化合物と接触させる方式（いわば二段法）によることもできるし、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体生成物をつくる過程で既にこのケイ素化合物を存在することによって一挙に成分（A）を製造する方式（いわば一段法）によることも可能である。好ましい方式は前者である。

【0035】前記の成分(A)を構成する各成分の接触条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、-50~200℃程度、好ましくは0~100℃である。接触方法としては、回転ポールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0036】成分(A)を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものであります。一般的には、次の範囲内が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.0001~1000の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で0.01~100の範囲内がよく、好ましくは0.1~100の範囲内である。成分(A2)のケイ素化合物の使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するケイ素の原子比(ケイ素/チタン)で0.01~1000、好ましくは0.1~100の範囲内である。

【0037】ビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するモル比で0.001～1000の範囲内がよく、好ましくは0.01～100の範囲内である。アルミニウムおよびホウ素化合物を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.001～100の範囲内がよく、好ましくは0.01～1の範囲内である。電子供与体を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.001～10の範囲内がよく、好ましくは0.01～5の範囲内である。

【0038】成分(A)は、成分(A1)および成分(A2)の接触により、必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下のような製造方法により製造される。

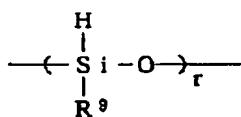
(イ) ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体、チタン含有化合物および/またはケイ素化合物を接触させる方法。

(ロ) アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物および/またはケイ素化合物を接触させる方法。

(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび特定のポリマー-ケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および/またはケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄後、ケイ素化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。このポリマー-ケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0039】

【化5】



【0040】(ここで、R⁹は炭素数1～10程度の炭化水素基であり、rはこのポリマー-ケイ素化合物の粘度が1～100センチストーク程度となるような重合度を示す。)具体的には、メチルハイドロジエンポリシロキサン、エチルハイドロジエンポリシロキサン、フェニルハイドロジエンポリシロキサン、シクロヘキシルハイドロジエンポリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテラシロキサン1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。

(ニ) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび/または電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物および/またはケイ素化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0041】(ホ) グリニヤール試薬等の有機マグネシ

ウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでチタン化合物および/またはケイ素化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および/またはチタン化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

これらの製造方法の中でも(イ)、(ハ)、(ニ)および(ヘ)が好ましい。成分(A)は、その製造の中間および(または)最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族または芳香族炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化-n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素クロルベンゼン等)で洗浄することができる。

【0042】本発明で使用する成分(A)は、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行なう際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2～20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1,1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1,1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、2,4-ペンタジエン、2,6-オクタジエン、cis-2,trans-4-ヘキサジエン、trans-2,trans-4-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,4-ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0043】チタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1グラムあたり0.001～100グラム、好ましくは0.1～50グラム、さらに好ましくは0.5～10グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150～1

50°C、好ましくは0~100°Cである。そして、「本重合」、すなわちプロピレンの重合のときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行なうことが好ましく、そのときn-ベキサン、n-ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。

【0044】(2) 有機アルミニウム化合物成分

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物成分(成分(B))の具体例としては、R¹⁰₃₋₅AlX、またはR¹¹_{3-t}Al(OR¹²)_t(ここで、R¹⁰およびR¹¹は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子であり、R¹²は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、sおよびtはそれぞれ0≤s<3、0<t<3である。)で表されるものがある。具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。これら(イ)~(ニ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えばR¹³_{3-u}Al(OR¹⁴)_u(ここで、R¹³およびR¹⁴は同一または異なってもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、uは0<u≤3である。)で表されるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。有機アルミニウム化合物と固体触媒中のチタン成分との割合は、Al/Ti=1~1000モルが一般的であり、好ましくは、Al/Ti=10~500モル/モルの割合で使用される。

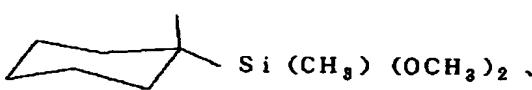
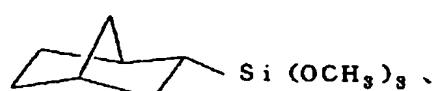
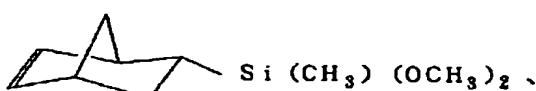
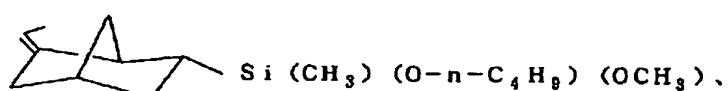
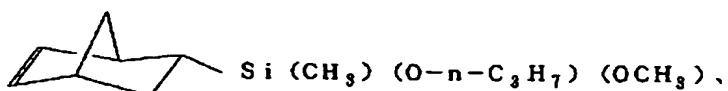
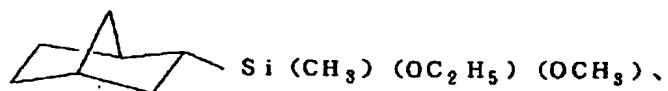
【0045】(3) ケイ素化合物成分

本発明で成分(C)として用いられるケイ素化合物成分は、一般式R⁴R⁵_{3-n}Si(OR⁶)_m(ここで、R⁴は分岐脂肪族炭化水素基または環状脂肪族炭化水素基であり、R⁵はR⁴と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、R⁶は炭化水素基であり、mは1≤m≤3である。)で表されるものである。このケイ素化合物は、本式のケイ素化合物の複数種の混合物であってもよい。ここで、R⁴は分岐炭化水

素基または環状脂肪族炭化水素基が用いられる。R⁴が分岐炭化水素基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基(例えば、フェニル基またはメチル置換フェニル基)であることが好ましい。さらに好ましいR⁴は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα-位炭素原子が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が3級のものが好ましい。R⁴が分岐炭化水素基である場合の炭素数は通常3~20、好ましくは4~10である。また、R⁴が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4~20、好ましくは5~10である。R⁵はR⁴と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基が好ましく、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有炭化水素基である。ヘテロ原子としては、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、リン原子、ケイ素原子が好ましい。R⁶は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基である。

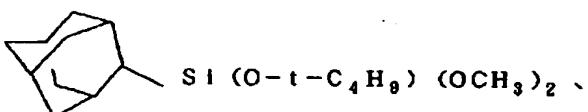
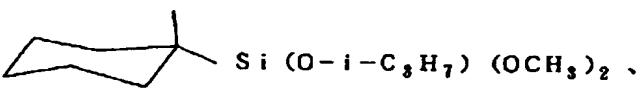
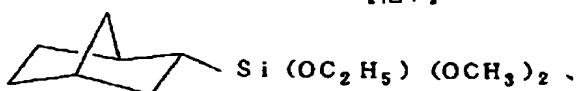
【0046】本発明で使用できるケイ素化合物としては(OR⁶)の一部または全部を(OMe)とした化合物を用いることができ、その具体例は、下記の通りである。(CH₃)₃CSi(CH₃)(OC₂H₅)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(CH₃)(O-n-C₃H₇)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(CH₃)(O-i-C₃H₇)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(CH₃)(O-n-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(CH₃)(O-i-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(CH₃)(O-s-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(CH₃)(O-t-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(CH₃)(O-n-C₆H₁₁)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(OC₂H₅)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(O-n-C₃H₇)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(O-i-C₃H₇)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(O-n-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(O-i-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(O-s-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(O-t-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(O-n-C₅H₁₁)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(n-C₃H₇)(OC₂H₅)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(n-C₃H₇)(O-n-C₃H₇)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(n-C₃H₇)(O-i-C₃H₇)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(n-C₃H₇)(O-n-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(n-C₃H₇)(O-i-C₄H₉)(OCH₃)、(CH₃)₃CSi(n-C₃H₇)(O-s-C₄H₉)(OCH₃)

Si (i-C₃H₇) (O-n-C₃H₇) (OCH₃)₃ , (c-C₅H₉) Si (i-C₃H₇) (O-n-C₄H₉) (OCH₃)₂ , (n-C₅H₁₁) Si (C₅H₉) (OC₂H₅) (OCH₃)₂ , (n-C₅H₁₁) Si (c-C₅H₉) (O-n-C₃H₇) (OCH₃)₂ , (n-C₅H₁₁) Si (c-C₅H₉) (O-n-C₄H₉) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (O-n-C₅H₁₁) (OC₂H₅) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (O-n-C₅H₁₁) (O-n-C₃H₇) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (O-n-C₅H₁₁) (O-n-C₄H₉) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (CH₃) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (CH₃)₂ (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (C₂H₅) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (n-C₃H₇) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (n-C₆H₁₃) (OCH₃)₂ , (C₂H₅)₃CSi (CH₃) (OCH₃)₂ , (CH₃) (C₂H₅) CHSi (CH₃) (OCH₃)₂ , ((CH₃)₂CHCH₂)₂Si (OCH₃)₂ , (C₂H₅) (CH₃)₂CSi (CH₃) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (OCH₃)₃ , (C₂H₅) CHSi (OCH₃)₃ , (CH₃)₂CH (CH₃)₂CSi (CH₃) (OCH₃)₂ , ((CH₃)₃C)₂Si (OCH₃)₂ , (C₂H₅) (CH₃)₂CSi (OCH₃)₃ , (CH₃)₃CSi (OCH (CH₃)₂) (OCH₃)₂ , (CH₃)₃CSi (O-C (CH₃)₃) (OCH₃)₂ , ((CH₃)₂CH)₂Si (OCH₃)₂ , (c-C₅H₉)₂Si (OCH₃)₂ , (c-C₅H₉) (CH₃) Si (OCH₃)₂ , (c-C₅H₉) ((CH₃)₂CHCH₂) Si (OCH₃)₂ , (c-C₆H₁₁) Si (CH₃) (OCH₃)₂ , (c-C₆H₁₁)₂Si (OCH₃)₂ , (c-C₆H₁₁) ((CH₃)₂CHCH₂) Si (OCH₃)₂ , ((CH₃)₂CHCH₂) ((C₂H₅) (CH₃) CH) Si (OCH₃)₂ , HC (CH₃)₂C (CH₃)₂Si (CH₃) (OCH₃)₂ , HC (CH₃)₂C (CH₃)₂Si (OCH₃)₂ , HC (CH₃)₂C (CH₃)₂Si (OCH₃)₂



【0048】

【化7】



【0049】 (CH₃)₃CSi (N (C₂H₅)₂)
 (OCH₃)₂、 (CH₃)₃CSi (N (C₂H₅)₂)
 (OC₂H₅) (OCH₃)、 (CH₃)₃CSi
 (N (C₂H₅)₂) (O-n-C₃H₇) (OCH₃)
 (O-n-C₄H₉) (OCH₃)、 (CH₃)₃CSi (O
 Si (CH₃)₃) (OC₂H₅) (OCH₃)、 (C
 H₃)₃CSi (OSi (CH₃)₃) (O-n-C₃
 H₇) (OCH₃)、 (CH₃)₃CSi (OSi (C

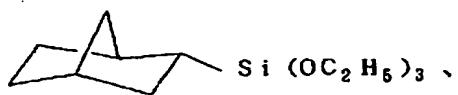
H₃)₃) (O-n-C₄H₉) (OCH₃)、 (CH
 3)₃CSi (OSi (CH₃)₃) (OCH₃)₂ 等
 を挙げることができる。また、R⁶ として炭素数2以上の
 の炭化水素を用いた一般式 R⁴ R⁵ _{3-m} Si (OR⁶)
_m (ここで、R⁴ は分岐脂肪族炭化水素基または環状脂
 肪族炭化水素基であり、R⁵ はR⁴ と同一もしくは異
 なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、
 mは1≤m≤3である。) で表されるものを使用するこ
 とができる。このケイ素化合物は、本式のケイ素化合物

の複数種の混合物であってもよい。ここで、R⁴ が分岐脂肪族炭化水素基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基（例えば、フェニル基またはメチル置換フェニル基）であることが好ましい。さらに好ましいR⁴ は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα一位炭素原子が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が3級のものが好ましい。R⁴が分岐炭化水素基である場合の炭素数は通常3～20、好ましくは4～10である。また、R⁴が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4～20、好ましくは5～10である。R⁵ はR⁴ と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基が好ましく、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有炭化水素基である。ヘテロ原子としては、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、リン原子、ケイ素原子が好ましい。R⁶ は炭素数2以上の炭化水素基であり、炭素数が2～20、好ましくは2～10、さらに好ましくは2～4の脂肪族炭化水素基である。

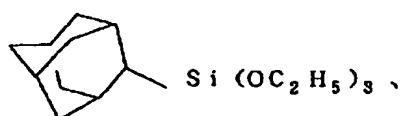
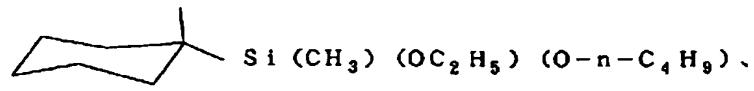
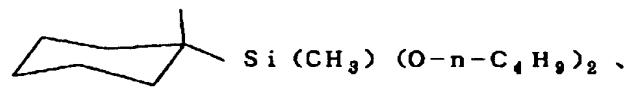
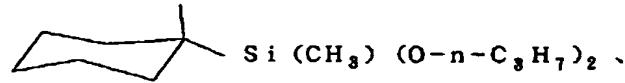
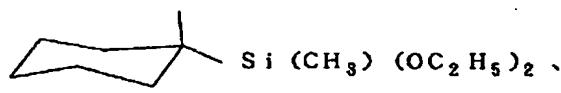
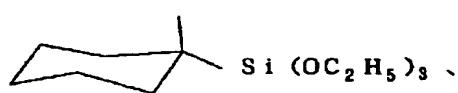
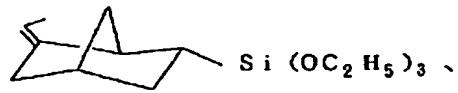
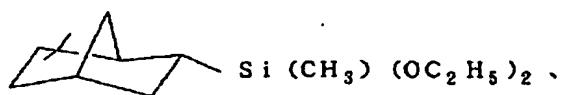
【0050】本発明で使用できるこれ等のケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。
 $(CH_3)_3CSi$
 $(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_3H_3)$ $(O-n-C_3H_7)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_3H_3)$ $(O-i-C_3H_7)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_3H_3)$ $(O-n-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_3H_3)$ $(O-i-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_3H_3)$ $(O-t-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_3H_3)$ $(O-n-C_6H_{13})_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_3H_3)$ $(O-n-C_8H_{17})_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_3H_3)$ $(O-n-C_{10}H_{21})_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(i-C_3H_7)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(i-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(s-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(t-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_5H_{11})(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_5H_9)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_6H_{13})(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(c-C_6H_{11})(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-n-C_3H_7)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-i-C_3H_7)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-n-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-i-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-s-C_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(O-t-C_4H_9)_2$

C_2 (CH₃)₃ CS i (C₂ H₅) (O-n-C₆ H₁₃)₂ (CH₃)₃ CS i (C₂ H₅) (O-n-C₈ H₁₇)₂ (CH₃)₃ CS i (C₂ H₅) (O-n-C₁₀ H₂₁)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-n-C₃ H₇)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-i-C₃ H₇)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-n-C₄ H₉)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-i-C₄ H₉)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-s-C₄ H₉)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-t-C₄ H₉)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-n-C₆ H₁₃)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-n-C₈ H₁₇)₂ (CH₃)₃ CS i (i-C₃ H₇) (O-n-C₁₀ H₂₁)₂ (CH₃)₃ CS i (O-n-C₃ H₇) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-i-C₃ H₇) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-n-C₄ H₉) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-i-C₄ H₉) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-s-C₄ H₉) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-t-C₄ H₉) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-n-C₅ H₁₁) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-c-C₅ H₉) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-n-C₆ H₁₃) (OC₂ H₅)₂ (CH₃)₃ CS i (O-n-C₅ H₁₁) (OC₂ H₅)₂ (i-C₃ H₇)₂ Si (OC₂ H₅)₂ (i-C₄ H₉)₂ Si (OC₂ H₅)₂ (s-C₄ H₉)₂ Si (OC₂ H₅)₂ (n-e-o-C₅ H₁₁)₂ Si (OC₂ H₅)₂ (c-C₅ H₉)₂ Si (O-n-C₃ H₇)₂ (c-C₅ H₉)₂ Si (O-n-C₄ H₉)₂ (c-C₅ H₉)₂ Si (O-n-C₅ H₁₁)₂ (c-C₅ H₉)₂ Si (O-n-C₈ H₁₇)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (OC₂ H₅)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (O-n-C₃ H₇)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (O-n-C₅ H₁₁)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (O-n-C₈ H₁₇)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (CH₃) (OC₂ H₅)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (CH₃) (O-n-C₃ H₇)₂ (c-C₈ H₁₇)₂ Si (CH₃) (O-n-C₄ H₉)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (CH₃) (O-n-C₅ H₁₁)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (CH₃) (O-n-C₈ H₁₇)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (C₂ H₅) (OC₂ H₅)₂ (c-C₆ H₁₁)₂ Si (C₂ H₅) (O-n-C₃ H₇)₂ (c-C₂ H₅)₂ (C₂ H₅)₃ CS i (CH₃) (OC₂ H₅)₂ (C₂ H₅)₃ CS i (CH₃) (O-n-C₃ H₇)₂ (C₂ H₅)₃ CS i (CH₃) (O-n-C₄ H₉)₂ (C₂ H₅)₃ CS i (CH₃) (O-i-C₃ H₇)₂ (C₂ H₅)₃ CS i (CH₂)

$$\begin{aligned}
 & 3) \ 2 \ (C_2 H_5) \ CSi \ (O-n-C_8H_{17}) \ 3, \\
 & (CH_3) \ 2 \ (C_2 H_5) \ CSi \ (O-n-C_{10}H_{21}) \\
 & 3, \ (CH_3) \ 2 \ (C_2 H_5) \ CSi \ (OC_2 H_5) \\
 & 3, \ (CH_3) \ 2 \ (C_2 H_5) \ 2 \ CSi \ (O-n-C_3 \\
 & H_7) \ 3, \ (CH_3) \ (C_2 H_5) \ 2 \ CSi \ (O-i- \\
 & C_3 H_7) \ 3, \ (CH_3) \ (C_2 H_5) \ 2 \ CSi \ (O- \\
 & n-C_4 H_9) \ 3, \ (CH_3) \ (C_2 H_5) \ 2 \ CSi \\
 & (O-i-C_4 H_9) \ 3, \ (CH_3) \ (C_2 H_5) \ 2 \ C \\
 & Si \ (O-t-C_4 H_9) \ 3, \ (CH_3) \ (C_2 H_5) \\
 & 2 \ CSi \ (O-n-C_6 H_{13}) \ 3, \ (CH_3) \ (C_2 \\
 & H_5) \ 2 \ CSi \ (O-n-C_8 H_{17}) \ 3, \ (CH_3) \\
 & (C_2 H_5) \ 2 \ CSi \ (O-n-C_{10}H_{21}) \ 3, \ H \ (C \\
 & H_3) \ 2 \ C \ (CH_3) \ 2 \ CSi \ (OC_2 H_5) \ 3, \ H \\
 & (CH_3) \ 2 \ C \ (CH_3) \ 2 \ CSi \ (O-n-C_3 H \\
 & 7) \ 3, \ H \ (CH_3) \ 2 \ C \ (CH_3) \ 2 \ CSi \ (O-i- \\
 & C_3 H_7) \ 3, \ H \ (CH_3) \ 2 \ C \ (CH_3) \ 2 \ CSi \\
 & (O-n-C_4 H_9) \ 3, \ H \ (CH_3) \ 2 \ C \ (CH_3) \\
 & 2 \ CSi \ (O-i-C_4 H_9) \ 3, \ H \ (CH_3) \ 2 \ C \\
 & (CH_3) \ 2 \ CSi \ (O-t-C_4 H_9) \ 3, \ H \ (CH \\
 & 3) \ 2 \ C \ (CH_3) \ 2 \ CSi \ (O-n-C_6 H_{13}) \\
 & 3, \ H \ (CH_3) \ 2 \ C \ (CH_3) \ 2 \ CSi \ (O-n-C \\
 & 8 H_{17}) \ 3, \ H \ (CH_3) \ 2 \ C \ (CH_3) \ 2 \ CSi \ (O \\
 & -n-C_{10}H_{21}) \ 3, \ (CH_3) \ 2 \ CSi \ (CH_3) \\
 & (OC_2 H_5) \ (O-n-C_3 H_7), \ (CH_3) \ 2 \ C \\
 & Si \ (CH_3) \ (OC_2 H_5) \ (O-n-C_4 H_9), \\
 & (CH_3) \ 3 \ CSi \ (CH_3) \ (OC_2 H_5) \ (O-n \\
 & -C_8 H_{17}), \ (C-C_5 H_9) \ 2 \ Si \ (OC_2 H_5) \\
 & 2, \ ((CH_3) \ 2 \ CHCH_2) \ ((CH_3) \ 2 \ CH) \\
 & Si \ (O-n-C_5 H_{11}) \ 2, \ HC \ (CH_3) \ 2 \ C \ (C \\
 & H_3) \ 2 \ Si \ (OC_2 H_5) \ 3, \\
 & [0051] \\
 & [化8]
 \end{aligned}$$



【0052】
【化9】



【0053】 (CH₃)₃C Si (N (C₂H₅)₂)
(OC₂H₅)₂、 (CH₃)₃C Si (O Si (CH
3)₃) (OC₂H₅)₂ 等を挙げることができる。

【0054】 <重合工程>本発明におけるプロピレンブ
ロック共重合体を製造する重合工程は第1重合工程と第
2重合工程からなる。しかしながら本発明の効果を損な

わないので他の重合工程を排除しない。また第1重合工程と第2重合工程の間に重合以外の他の処理を含むことを除外しない。

【0055】(1) 第1重合工程

プロピレンまたはプロピレン/エチレン混合物を一段あるいは多段に重合させてプロピレン単独重合またはエチレン含量5重量%以下のプロピレンエチレンランダム共重合体を形成させる重合工程である。好ましくはプロピレン単独重合体を形成させる工程である。重合方法としては特に制限しないが、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、液体モノマー中のバルク重合、または反応モノマーが気体である気相重合などに適用できる。好ましくは気相重合に適用される。重合方法は連続式重合、半回分式重合、回分式重合の何れの重合を採用しても良い。更に重合を直列に多段に行っても良く、並列に多槽重合を行っても良い。好ましくは連続重合であり、更に好ましくは単槽連続重合である。重合温度は通常50から130℃、好ましくは50から110℃、更に好ましくは60℃から100℃である。第2重合工程は、第1重合工程で得られた重合体の存在下に行なわれ、第1重合工程で添加された触媒を用いて重合することができる。しかし、必要に応じて、第2重合工程において、成分(A1)、成分(A)、成分(B)あるいはその他の成分を追加することを妨げない。

の何れの重合を採用しても良い。更に重合を直列に多段に行っても良く、並列に多槽重合を行っても良い。好ましくは連続重合であり、更に好ましくは単槽連続重合である。重合温度は通常50から130℃、好ましくは50から110℃、更に好ましくは60℃から100℃である。第2重合工程は、第1重合工程で得られた重合体の存在下に行なわれ、第1重合工程で添加された触媒を用いて重合することができる。しかし、必要に応じて、第2重合工程において、成分(A1)、成分(A)、成分(B)あるいはその他の成分を追加することを妨げない。

【0057】<プロピレンブロック重合体>本発明であるプロピレンブロック重合体のMFRは10g/10分以上である。好ましくは20g/10分以上である。さらに好ましくは25g/10分以上である。第1重合工程で製造される結晶性プロピレン単独重合体部分または5重量%までのエチレンを含むプロピレンランダム共重合体部分が全重量に対して50~80重量%である。好ましくは60~80重量%である。第2重合工程で製造されるゴム状プロピレンエチレン共重合体部分が全重量に対して20から50重量%である。好ましくは20~40重量%である。第1重合工程で製造される結晶性プロピレン単独重合体または5重量%までのエチレンを含むプロピレンランダム共重合体の極限固有粘度 $[\eta]_h$ と第2重合工程で製造されるゴム状プロピレンエチレン共重合体の極限固有粘度 $[\eta]_r$ の比が式(1)を満たす

【0058】

【数3】

$$1.2 \leq [\eta]_r / [\eta]_h \leq 5.0 \quad \text{式 (1)}$$

【0061】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

【MFR】JIS-K7210に準拠して測定(230℃、2.16kg)した。

【ゴム状プロピレンエチレン共重合成分重量%】2gの試料を沸騰キシレン300g中に20分間浸漬して溶解させた後23℃で12時間冷却させる。析出した固相をガラスフィルターで濾過分別後乾燥して析出固相重量を求め、2gから引いた値を該共重合成分重量とし、重量%を計算する。

$$[\eta]_h, [\eta]_r$$

135℃デカリン溶液中での測定した極限固有粘度

$$[\eta]$$

【 $[\eta]_h$ 】は第1段階で重合されたプロピレン単独重合体を測定

【 $[\eta]_r$ 】はプロピレンエチレンブロック共重合体から沸騰キシレンで抽出したゴム状成分を測定

【0062】【プロピレン/エチレンの重量比】第1重

【0056】(2) 第2重合工程

プロピレン/エチレン混合物を一段あるいは多段に重合させてゴム状プロピレンエチレン共重合体を形成させる重合工程である。重合方法としては特に制限はないが、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、液体モノマー中のバルク重合、または反応モノマーが気体である気相重合などに適用できる。好ましくは気相重合に適用される。重合方法は連続式重合、半回分式重合、回分式重合

$$1.2 \leq [\eta]_r / [\eta]_h \leq 5.0$$

【0059】好ましくは2.0≤ $[\eta]_r / [\eta]_h$ ≤4.5であり、更に好ましくは2.0≤ $[\eta]_r / [\eta]_h$ ≤3.0である。該粘度比が1.2より小さくなると生成パウダーの粘着性が悪化するのみならず、品質的にも剛性や表面硬度の低下をもたらす。逆に該粘度比が5.0より大きくなるとゴム状プロピレンエチレン共重合体が均一に分散せず、射出成形品の外観を損ね、また、射出成形品の面衝撃強度が著しく低下する。

【0060】第2重合工程で製造されるゴム状プロピレンエチレン共重合体成分のプロピレン/エチレンの重量比が70/30~48/52である。好ましくは65/35~55/45である。エチレンの重量比が30より小さくなるとガラス転移温度が上昇するため、常温から低温での衝撃吸収能力が低下する。一方エチレンの重量比が52を越えると、第1重合工程で製造したポリマー成分との相溶性が悪くなり該共重合成分の分散が均一でなくなる。これは射出成形品の外観を損ない、成形品の常温 Izod 衝撃強度の低下や面衝撃強度の低下をもたらす。

合工程でプロピレン単独重合耐を製造する場合はNMRにより求めた総エチレン重量% (A) と上記ゴム状プロピレンエチレン共重合成分重量% (B) より計算する。つまり A/B がエチレンの比率となる。第1重合工程においてプロピレンランダム共重合体を製造する場合は第1重合工程でのエチレン重量% (C) も含めて計算する。つまり $(A-C)/B$ がエチレンの比率となる。

【0063】 [曲げ弾性率] JIS-K7203に準拠して測定した。

【IZOD衝撃強度】 JIS-K7110に準拠して23℃下で測定した。

【面衝撃強度】 射出成形で作製した $80 \times 120 \times 2\text{m}$ のシート状試験片に直径 20mm 、荷重 3kg のダートを高さ 2.5m から落下させ、その際の吸収エネルギーを測定した。その際の雰囲気温度は 23°C で測定。

【ロックウェル硬度】 JIS-K7202に準拠し、Rースケールにて 23°C 下で測定した。

【ゲル数】 射出成形法で $50 \times 50 \times 0.5\text{mm}$ の成形品を作製。この試験片の反対側から光を投射し、実体顕微鏡等で拡大写真を撮り、全体の4分の1について画像処理装置で平均直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、若しくは $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものを数え4倍した。

【0064】実施例1

【成分 (A) の製造】 充分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン 4000 ml リットルを導入し、次いで MgCl_2 を 8 mol 、 $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ を 1.6 mol 導入し、 95°C で2時間反応させた。反応終了後、 40°C に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン (20センチストークスのもの) を 960 ml リットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを 1000 ml リットル導入し、上記で合成した固体成分を Mg 原子換算で 4.8 mol 導入した。次いでn-ヘプタン 500 ml リットルに SiCl_4 8 mol を混合して 30°C 、30分間でフラスコへ導入し、 70°C で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン 500 ml リットルにフタル酸クロライド 0.48 mol を混合して、 70°C 、30分間でフラスコへ導入し、 90°C で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、 SiCl_4 200 ml リットルを導入して 80°C で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分 (A) を製造するための固体成分 (成分

(A1)) とした。このもののチタン含量は 1.3 重量\% であった。

【0065】 次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを 1000 ml リットル導入し、上記で合成した固体成分を 100 g ラム導入し、 $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 24 ml リットル、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 34 g ラムを 30°C で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分 (A) を得た。このもののチタン含量は 1.1 重量\% であった。

【0066】 [成分 (B)] トリエチルアルミニウムを使用した。

【プロピレンブロック共重合体の製造】 上記触媒成分 (A) 及び (B) を使用し、第1重合工程として反応部容積 280 L を有する流動床式気相反応器を用い重合温度 85°C 、プロピレン分圧 22 kg/cm^2 の条件下プロピレン単独重合を連続的に行った。この時上記触媒成分 (A) は 1.2 g/hr の速度で、また上記触媒成分 (B) としてトリエチルアルミニウムを 5.5 g/hr の速度で連続的に供給した。第1重合工程より抜き出されるパウダーを連続的に第2重合工程として用いる反応部容積 280 L を有する流動床式気相反応器に送りプロピレンとエチレンの共重合を連続的に行った。第2重合工程から連続的に 30 kg/hr のポリマーを抜き出した。[η]h/[η]rは各重合工程での水素濃度をコントロールすることにより、ゴム状プロピレンエチレン重合体のプロピレン/エチレン比は第2重合工程でのプロピレンとエチレンのガス組成をコントロールすることにより所望するインデックスのプロピレンブロック共重合体を得た。また製造されたプロピレンブロック共重合体のインデックスを表1に示す。また品質評価結果を表1に示す。

【0067】 [造粒] 神戸製鋼所整2FCMを用い、上部ローター回転数 800 rpm 温度 200°C 、下部押出機回転数 100 rpm 温度 200°C 、押し出し量 $80\text{ kg}\cdot\text{hr}$ の条件で造粒を行った。

実施例2～6、及び比較例1～5

表1にあるようなインデックスを持つブロック共重合体を実施例1と同様に行った。品質評価結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

表 1

	プロピレン-エチレンブロック共重合体				評価					
	MFR全体 g/10分	ゴム状成分 重量%	[n]r [n]h	カーボン/エチレン 重量比	曲げ弹性率 MPa	IZOD (23°C) KJ/m ²	面衝撃強度 (-20°C) J	硬度 R-Scale	ゲル数	
									≥ 50 μ	≥ 300 μ
実施例 1	20.5	25.5	2.3	60/40	850	N. B.	5.5	80	3.8	<1
実施例 2	19.3	24.3	2.6	60/40	850	N. B.	5.5	81	10	<1
実施例 3	31.3	25.0	2.9	60/40	850	20	5.5	76	12	<1
実施例 4	28.5	26.0	3.1	60/40	850	16	4.5	76	51	3.5
実施例 5	30.2	25.7	2.4	50/50	880	14	4.0	78	39	4.3
実施例 6	32.2	31.0	2.8	60/40	750	N. B.	5.5	70	28	1.2
比較例 1	18.9	24.6	5.1	60/40	880	19	2.5	81	> 250	12.5
比較例 2	28.5	23.9	1.1	60/40	800	12	4.0	55	1.3	<1
比較例 3	31.0	25.7	5.2	60/40	870	11	2.0	78	> 250	16.5
比較例 4	32.1	26.6	2.9	40/60	900	10	3.0	80	90	8.5
比較例 5	29.5	18.3	2.4	60/40	1100	9	3.0	87	7.5	<1

注) N. B. : 破断せず

【0069】
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート図

【図1】

